

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-115028

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C08L 83/04  
C08G 77/06  
C08G 77/50  
C08L 83/14  
H01L 21/312  
// C09D183/04  
C09D183/14

(21)Application number : 2000-051136

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 28.02.2000

(72)Inventor : HAYASHI EIJI  
HASEGAWA KOICHI  
JO YOSHIIHIDE

(30)Priority

Priority number : 11228498 Priority date : 12.08.1999 Priority country : JP

## (54) COMPOSITION FOR FILM FORMING, METHOD FOR FORMING FILM AND SILICA-BASED FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition for film forming excellent in dielectric constant properties and mechanical properties as an interlayer insulating film in a semiconductor element, etc., and capable of forming a silica-based film.

SOLUTION: The characteristic of this composition for film forming is to comprise (A) a hydrolytic condensate obtained by hydrolyzing and carrying out condensation at least one kind of a silane compound selected from the group of a compound represented by general formula (1):  $\text{RaSi(OR1)}_4\text{-a}$  [R denotes H, F or a monovalent organic group; R1 denotes a monovalent organic group; and (a) denotes an integer of 1-2], a compound represented by general formula (2):  $\text{Si(OR2)}_4$  (R2 denotes a monovalent organic group) and a compound represented by general formula (3):  $\text{R3b(R4O)}_3\text{-bSi-(R7)d-Si(OR5)}_3\text{-cR6c}$  [R3 to R6 are same or different and denote each a monovalent organic group; b and c are same or different and denote each an integer of 0-2; R7 denotes O, phenylene group or a group represented by the following:  $\text{-(CH2)}_n\text{-}$  (n is an integer of 1-6); and d denotes 0 or 1] in the presence of an alkaline compound in an amount of  $\geq 0.1$  mol based on 1 mol of the silane compound and (B) an organic solvent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-115028

(P2001-115028A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001. 4. 24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	
C 0 8 G 77/06		C 0 8 G 77/06	
77/50		77/50	
C 0 8 L 83/14		C 0 8 L 83/14	
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-51136(P2000-51136)  
 (22) 出願日 平成12年2月28日 (2000. 2. 28)  
 (31) 優先権主張番号 特願平11-228498  
 (32) 優先日 平成11年8月12日 (1999. 8. 12)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

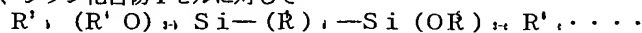
(71) 出願人 000004178  
 ジェイエスアール株式会社  
 東京都中央区築地2丁目11番24号  
 (72) 発明者 林 英治  
 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内  
 (72) 発明者 長谷川 公一  
 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内  
 (72) 発明者 徐 榮秀  
 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法およびシリカ系膜

(57) 【要約】

【課題】 半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、比誘電率特性および機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物を得る。

【解決手段】 (A) 下記一般式 (1) で表される化合物、下記一般式 (2) で表される化合物および下記一般式 (3) で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、シラン化合物1モルに対して



(3)

〔式中、 $R^1 \sim R$  は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $b$  および  $c$  は同一または異なり、 $0 \sim 2$  の数を示し、 $R^1$  は酸素原子、フェニレン基または  $-CH$

$0.1$  モル以上のアルカリ性化合物の存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物



〔式中、 $R$  は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 $R^1$  は1価の有機基、 $a$  は  $1 \sim 2$  の整数を示す。〕

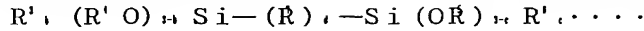


〔式中、 $R^1$  は1価の有機基を示す。〕

$d$ 、 $e$  で表される基 (ここで、 $n$  は  $1 \sim 6$  の整数である)、 $d$  は  $0$  または  $1$  を示す。〕ならびに (B) 有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、シラン化合物1モルに対して0.1モル以上のアルカリ性化合物の存在下で加水分解

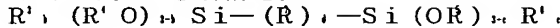


〔式中、 $R^1 \sim R$  は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $b$ および $c$ は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の数を示し、 $R^1$ は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 $n$ は $1 \sim 6$ の整数である)、 $d$ は $0$ または $1$ を示す。〕ならびに(B)有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 アルカリ性化合物がシラン化合物1モルに対して0.5モル以上であることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項3】 アルカリ性化合物がアンモニアおよび有機アミンからなる群より選ばれることを特徴とする請求項1記載の膜形成用組成物。

【請求項4】 有機アミンがアルキルアミン、アルカノールアミンおよびアリールアミンであることを特徴とする



〔式中、 $R^1 \sim R$  は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $b$ および $c$ は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の数を示し、 $R^1$ は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 $n$ は $1 \sim 6$ の整数である)、 $d$ は $0$ または $1$ を示す。〕

【請求項6】 請求項1～4項記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項7】 請求項6記載の膜の形成方法によって得られるシリカ系膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、比誘電率特性および機械的強度に優れたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ( $SiO_2$ )膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG(Spin on Glass)膜と呼ばれるテトラアルコキシシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポリオルガノシロキサンを主成分とする低比誘電率の層間

し、縮合した加水分解縮合物



(式中、 $R$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 $R^1$ は1価の有機基、 $a$ は $1 \sim 2$ の整数を示す。)



(式中、 $R^1$ は1価の有機基を示す。)

る請求項3記載の膜形成用組成物。

【請求項5】 有機溶媒中、下記一般式(1)で表される化合物、下記一般式(2)で表される化合物、および下記一般式(3)で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物をシラン化合物1モルに対して0.1モル以上のアルカリ性化合物の存在下で加水分解し、縮合することを特徴とする膜形成用組成物の製造方法。



(式中、 $R$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 $R^1$ は1価の有機基、 $a$ は $1 \sim 2$ の整数を示す。)



(式中、 $R^1$ は1価の有機基を示す。)

絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低比誘電率でかつクラック耐性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

【0003】低比誘電率の材料としては、アンモニアの存在下にアルコキシシランを縮合して得られる微粒子とアルコキシシランの塩基性部分加水分解物との混合物からなる組成物(特開平5-263045、同5-315319)や、ポリアルコキシシランの塩基性加水分解物をアンモニアの存在下縮合することにより得られた塗布液(特開平11-340219、同11-340220)が提案されているが、これらの方法で得られる材料はいずれも比誘電率が2.5を超えるものであり、半導体素子などの高集積化、多層化には不十分であった。

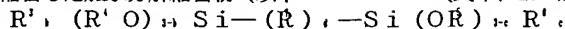
## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、低誘電性に優れた機械的強度が改良されたシリカ系被膜を得ることができる膜形成用組成物、その製造方法および該組成物から得られるシリカ系膜を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)下記一般式(1)で表される化合物(以下「化合物(1)」と

もいう)、下記一般式(2)で表される化合物(以下「化合物(2)」ともいう)および下記一般式(3)で表される化合物(以下「化合物(3)」ともいう)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物をシラン化合物1モルに対して0.1モル以上のアルカリ性化合物の存在下で加水分解し、縮合した加水分解縮合物(以下



[式中、 $R' \sim R$  は同一または異なり、それぞれ1価の有機基、 $b$ および $c$ は同一または異なり、 $0 \sim 2$ の数を示し、 $R'$  は酸素原子、フェニレン基または $-(CH_2)_n-$ で表される基(ここで、 $n$ は $1 \sim 6$ の整数である)、 $d$ は $0$ または $1$ を示す。]ならびに(B)有機溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られるシリカ系膜に関する。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において、(A)加水分解縮合物とは、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種の加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方である。ここで、(A)成分における加水分解物とは、上記(A)成分を構成する化合物(1)～(3)に含まれる $R-O-$ 基、 $R'-O-$ 基、 $R-O-$ 基および $R'-O-$ 基のすべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているものあるいはこれらの混合物であってもよい。また、(A)成分における縮合物は、(A)成分を構成する化合物(1)～(3)の加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

#### 【0007】(A)加水分解縮合物

(A)加水分解縮合物は、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を特定量のアルカリ性化合物の存在下に、加水分解、縮合して得られる。

化合物(1)；上記一般式(1)において、 $R$ および $R'$ の1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。また、一般式(1)において、 $R$ は1価の有機基、特にアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数 $1 \sim 5$ であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)において、アリール基とし

「(A)加水分解縮合物」ともいう)



(式中、 $R$ は水素原子、フッ素原子または1価の有機基、 $R'$ は1価の有機基、 $a$ は $1 \sim 2$ の整数を示す。)



(式中、 $R'$ は1価の有機基を示す。)

.....(3)

ては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0008】化合物(1)の具体例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリ $n$ -プロポキシシラン、トリ $i$ so-プロポキシシラン、トリ $n$ -ブトキシシラン、トリ $sec$ -ブトキシシラン、トリ $tert$ -ブトキシシラン、トリフェノキシシラン、フルオロトリメトキシシラン、フルオロトリエトキシシラン、フルオロトリ $n$ -プロポキシシラン、フルオロトリ $i$ so-プロポキシシラン、フルオロトリ $n$ -ブトキシシラン、フルオロトリ $sec$ -ブトキシシラン、フルオロトリ $tert$ -ブトキシシラン、フルオロトリフェノキシシランなど；

【0009】メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ $n$ -プロポキシシラン、メチルトリ $i$ so-プロポキシシラン、メチルトリ $n$ -ブトキシシラン、メチルトリ $sec$ -ブトキシシラン、メチルトリ $tert$ -ブトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ $n$ -プロポキシシラン、エチルトリ $i$ so-プロポキシシラン、エチルトリ $n$ -ブトキシシラン、エチルトリ $sec$ -ブトキシシラン、エチルトリ $tert$ -ブトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ $n$ -プロポキシシラン、ビニルトリ $i$ so-プロポキシシラン、ビニルトリ $n$ -ブトキシシラン、ビニルトリ $sec$ -ブトキシシラン、ビニルトリ $tert$ -ブトキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリ $n$ -プロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリ $i$ so-プロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリ $n$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリ $sec$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリ $tert$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリフェノキシシラン、 $i$ -プロピルトリメトキシシラン、 $i$ -プロピルトリエトキシシラン、 $i$ -プロピルトリ $n$ -プロポキシシラン、 $i$ -プロピルトリ $i$ so-プロポキシシラン、 $i$ -プロピルトリ $n$ -ブトキシシラン、 $i$ -プロピルトリ $sec$ -ブトキシシラン、 $i$ -プロピルトリ $tert$ -ブトキシシラン、 $i$ -プロピルトリフェノキシシラ

ン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリー*n*-プロポキシシラン、*n*-ブチルトリー*iso*-プロポキシシラン、*n*-ブチルトリー*n*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリー*sec*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリー*tert*-ブトキシシラン、*n*-ブチルトリフェノキシシラン、*sec*-ブチルトリメトキシシラン、*sec*-ブチルトリエトキシシラン、*sec*-ブチルトリー*n*-プロポキシシラン、*sec*-ブチルトリー*iso*-プロポキシシラン、*sec*-ブチルトリー*n*-ブトキシシラン、*sec*-ブチルトリー*sec*-ブトキシシラン、*sec*-ブチルトリー*tert*-ブトキシシラン、*sec*-ブチルトリフェノキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリー*n*-プロポキシシラン、*t*-ブチルトリー*iso*-プロポキシシラン、*t*-ブチルトリー*n*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリー*sec*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリー*tert*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリー*n*-プロポキシシラン、フェニルトリー*iso*-プロポキシシラン、フェニルトリー*n*-ブトキシシラン、フェニルトリー*sec*-ブトキシシラン、フェニルトリー*tert*-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロロプロピルトリエトキシシランなど；  
 【0010】ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ*n*-プロポキシシラン、ジメチルジ*iso*-プロポキシシラン、ジメチルジ*n*-ブトキシシラン、ジメチルジ*sec*-ブトキシシラン、ジメチルジ*tert*-ブトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ*n*-プロポキシシラン、ジエチルジ*iso*-プロポキシシラン、ジエチルジ*n*-ブトキシシラン、ジエチルジ*sec*-ブトキシシラン、ジエチルジ*tert*-ブトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ*n*-プロピルジエトキシシラン、ジ*n*-プロピルジ*iso*-プロポキシシラン、ジ*n*-プロピルジ*n*-ブトキシシラン、ジ*n*-プロピルジ*sec*-ブトキシシラン、ジ*n*-プロピルジ*tert*-ブトキシシラン、ジ*n*-プロピルジフェノキシシラン、ジ*iso*-プロピルジメトキシシラン、ジ*iso*-プロピルジエトキシシラン、ジ*iso*-プロピルジ*n*-プロポ

キシシラン、ジ*iso*-プロピルジ*iso*-プロポキシシラン、ジ*iso*-プロピルジ*n*-ブトキシシラン、ジ*iso*-プロピルジ*sec*-ブトキシシラン、ジ*iso*-プロピルジ*tert*-ブトキシシラン、ジ*iso*-プロピルジフェノキシシラン、ジ*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ*n*-ブチルジエトキシシラン、ジ*n*-ブチルジ*iso*-プロポキシシラン、ジ*n*-ブチルジ*n*-ブトキシシラン、ジ*n*-ブチルジ*sec*-ブトキシシラン、ジ*n*-ブチルジ*tert*-ブトキシシラン、ジ*n*-ブチルジフェノキシシラン、ジ*sec*-ブチルジメトキシシラン、ジ*sec*-ブチルジエトキシシラン、ジ*sec*-ブチルジ*n*-プロポキシシラン、ジ*sec*-ブチルジ*iso*-プロポキシシラン、ジ*sec*-ブチルジ*n*-ブトキシシラン、ジ*sec*-ブチルジ*sec*-ブトキシシラン、ジ*sec*-ブチルジ*tert*-ブトキシシラン、ジ*sec*-ブチルジフェノキシシラン、ジ*tert*-ブチルジメトキシシラン、ジ*tert*-ブチルジエトキシシラン、ジ*tert*-ブチルジ*n*-プロポキシシラン、ジ*tert*-ブチルジ*iso*-プロポキシシラン、ジ*tert*-ブチルジ*n*-ブトキシシラン、ジ*tert*-ブチルジ*sec*-ブトキシシラン、ジ*tert*-ブチルジ*tert*-ブトキシシラン、ジ*tert*-ブチルジフェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジ*n*-プロポキシシラン、ジフェニルジ*iso*-プロポキシシラン、ジフェニルジ*n*-ブトキシシラン、ジフェニルジ*sec*-ブトキシシラン、ジフェニルジ*tert*-ブトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシラン、ジビニルトリメトキシシランなど；を挙げることができる。

【0011】化合物(1)として好ましい化合物は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリー*n*-プロポキシシラン、メチルトリー*iso*-プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどである。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0012】化合物(2)；上記一般式(2)において、 $R^1$ で表される1価の有機基としては、先の一般式(1)と同様な有機基を挙げることができる。化合物(2)の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テ

[illegible]

[0015] また、一般式(3)において、dが0の化合物としては、ヘキサメトキシジシラン、ヘキサエトキシジシラン、ヘキサフェノキシジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシー-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシー-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシー-2-メチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシー-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシー-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシー-2-エチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタメトキシー-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタエトキシー-2-フェニルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフェノキシー-2-フェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシー-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシー-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシー-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシー-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシー-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシー-1, 2-ジエチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラメトキシー-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラエトキシー-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフェノキシー-1, 2-ジフェニルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシー-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリエトキシー-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシー-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリメトキシー-1, 2, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリエチルジシラン、1, 1, 2-トリフェノキシー-1, 2, 2-トリエチルジシ

【0018】これらのうち、ビス（トリメトキシシリル）メタン、ビス（トリエトキシシリル）メタン、1、

2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1- (ジメトキシメチルシリル) -1- (トリメトキシシリル) メタン、1- (ジエトキシメチルシリル) -1- (トリエトキシシリル) メタン、1- (ジメトキシメチルシリル) -2- (トリメトキシシリル) エタン、1- (ジエトキシメチルシリル) -2- (トリエトキシシリル) エタン、ビス(ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス(ジエトキシメチルシリル) メタン、1, 2-ビス(ジメトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(ジエトキシメチルシリル) エタン、1, 2-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 3-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリメトキシシリル) ベンゼン、1, 4-ビス(トリエトキシシリル) ベンゼンなどを好ましい例として挙げる事ができる。

【0019】本発明において、(A) 成分を構成する化合物(1)～(3)としては、上記化合物(1)、

(2) および(3)の1種もしくは2種以上を用いることができる。

【0020】なお、上記(A)成分を構成する化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、R<sup>1</sup> O-基、R<sup>2</sup> O-基、R O-基およびR O-基の総量1モル当たり、5～50モルの水を用いることが好ましく、7～30モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が5モルより少ない場合は、十分な比誘電率と弾性率が得られない場合があり、一方、50モルより多い場合は、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。

【0021】本発明の(A)加水分解縮合物を製造するに際しては、上記化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を加水分解、縮合させる際に、特定量のアルカリ性化合物を用いることが特徴である。本発明においてはアルカリ性化合物を特定量以上用いることにより、低比誘電率でかつ高弾性率であるシリカ系膜を得ることができる。本発明で使用する事のできるアルカリ性化合物としては、アンモニア(アンモニア水溶液を含む)、有機アミン、アルカリ性無機化合物が挙げられるが、本発明においてはアンモニアおよび有機アミンが好ましい。本発明において有機アミンとしては、アルキルアミン、アルカノールアミン、アリールアミンなどを挙げる事ができる。本発明で使用する事のできるアルキルアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、N, N-ジメチルアミン、N, N-ジエチルアミン、N, N-ジプロピルアミン、N, N-ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなど

の炭素数1～4のアルキル基を有する化合物、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、エトキシメチルアミン、エトキシエチルアミン、エトキシプロピルアミン、エトキシブチルアミン、プロポキシメチルアミン、プロポキシエチルアミン、プロポキシプロピルアミン、プロポキシブチルアミン、ブトキシメチルアミン、ブトキシエチルアミン、ブトキシプロピルアミン、ブトキシブチルアミンなどのアルコキシ基を有する化合物などを挙げることができる。アルカノールアミンとしては、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N-メチルメタノールアミン、N-エチルメタノールアミン、N-プロピルメタノールアミン、N-ブチルメタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルプロパノールアミン、N-エチルプロパノールアミン、N-プロピルプロパノールアミン、N-ブチルプロパノールアミン、N-メチルブタノールアミン、N-エチルブタノールアミン、N-プロピルブタノールアミン、N-ブチルブタノールアミン、N, N-ジメチルメタノールアミン、N, N-ジエチルメタノールアミン、N, N-ジプロピルメタノールアミン、N, N-ジブチルメタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジプロピルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N, N-ジメチルプロパノールアミン、N, N-ジエチルプロパノールアミン、N, N-ジプロピルプロパノールアミン、N, N-ジブチルプロパノールアミン、N, N-ジメチルブタノールアミン、N, N-ジエチルブタノールアミン、N, N-ジプロピルブタノールアミン、N, N-ジブチルブタノールアミン、N-メチルジメタノールアミン、N-エチルジメタノールアミン、N-プロピルジメタノールアミン、N-ブチルジメタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-プロピルジエタノールアミン、N-ブチルジエタノールアミン、N-メチルジプロパノールアミン、N-エチルジプロパノールアミン、N-プロピルジプロパノールアミン、N-ブチルジプロパノールアミン、N-メチルジブタノールアミン、N-エチルジブタノールアミン、N-プロピルジブタノールアミン、N-ブチルジブタノールアミン、N- (アミノメチル) メタノールアミン、N- (アミノメチル) エタノールアミン、N- (アミノメチル) プロパノールアミン、N- (アミノメチル) ブタノールアミン、N- (アミノエチル) メタノールアミン、N- (アミノエチル) エタノールアミン、N- (アミノエチル) プロパノールアミン、N- (アミノエチル) ブタノールアミン、N- (アミノプロピル) メタノールアミン、N- (アミノプロピル) エタノールアミン、N- (アミノプロピ



ル) プロパノールアミン、N—(アミノプロピル) ブタノールアミン、N—(アミノブチル) メタノールアミン、N—(アミノブチル) エタノールアミン、N—(アミノブチル) プロパノールアミン、N—(アミノブチル) ブタノールアミンなどを挙げることができる。またアリールアミンとしてはアニリンなどを挙げることができる。さらに有機アミンとしてテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムハイドロキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、テトラブチルエチレンジアミン、メチルアミノメチルアミン、メチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミン、メチルアミノブチルアミン、エチルアミノメチルアミン、エチルアミノエチルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノブチルアミン、プロピルアミノメチルアミン、プロピルアミノエチルアミン、プロピルアミノプロピルアミン、プロピルアミノブチルアミン、ブチルアミノメチルアミン、ブチルアミノエチルアミン、ブチルアミノプロピルアミン、ブチルアミノブチルアミン、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピベリジン、ピコリン、モルホリン、メチルモルホリン、ジアザビシクロオクラン、ジアザビシクロノナン、ジアザビシクロウンデセンなどを挙げることができる。

【0022】これらのアルカリ性化合物は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。本発明においてアルカリ性化合物としては、アルキルアミンを用いるとシリカ系膜の基板への密着性の点からより好ましい。本発明において、アルカリ性化合物の使用量は前記化合物(1)～(3)の合計1モルに対して0.1モル以上、好ましくは0.5モル以上、特に好ましくは0.9モル以上である。本発明においてアルカリ性化合物の使用量の上限は特に制限ないが、シラン化合物1モルに対して、通常10モル未満である。

【0023】このようにして得られる(A)加水分解縮合物の慣性半径は、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)法による慣性半径で、好ましくは5～50nm、さらに好ましくは8～40nm、特に好ましくは9～20nmである。加水分解縮合物の慣性半径が5～50nmであると得られるシリカ系膜の比誘電率、弾性率および膜の均一性に特に優れるものとできる。また、このようにして得られる(A)加水分解縮合物は、粒子状の形態をとっていないことにより、基板状への塗布性が優れるという特徴を有している。粒子状の形態をとっていないことは、例えば透過型電子顕微鏡観察(TEM)により確認される。

【0024】なお、(A)成分中、各成分を完全加水分解縮合物に換算したときに、化合物(2)は、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%、好ましくは

10～70重量%、さらに好ましくは15～70重量%である。また、化合物(1)および/または(3)は、化合物(1)～(3)の総量中、95～25重量%、好ましくは90～30重量%、さらに好ましくは85～30重量%である。化合物(2)が、化合物(1)～(3)の総量中、5～75重量%であることが、得られる塗膜の弾性率が高く、かつ低誘電性に特に優れる。ここで、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(3)中のR-O-基、R-O-基、R-O-基およびR-O-基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造となったものをいう。また、(A)成分としては、得られる組成物の貯蔵安定性がより優れるので、化合物(1)および化合物(2)の加水分解縮合物であることが好ましい。

【0025】さらに、(A)加水分解縮合物では、化合物(1)～(3)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物を、アルキルアミンの存在下に加水分解・縮合して、加水分解縮合物とし、好ましくはその慣性半径を5～50nmとなすが、その後、組成物のpHを7以下に調整することが好ましい。pHを調整する方法としては、

①pH調整剤を添加する方法、

②常圧または減圧下で、組成物中よりアルカリ触媒を除去する方法、

③窒素、アルゴンなどのガスをバブリングすることにより、組成物中からアルカリ触媒を除去する方法、

④イオン交換樹脂により、組成物中からアルカリ触媒を除く方法、

などが挙げられる。これらの方法は、それぞれ、組み合わせて用いてもよい。

【0026】ここで、上記pH調整剤としては、無機酸や有機酸が挙げられる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、ホウ酸、シュウ酸などを挙げることができる。また、有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、リンゴ酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、クロトン酸、グルタル酸などを挙げることができる。

【0027】上記pH調整剤による組成物のpHは、7以下、好ましくは1～6に調整される。このように、加

水分解縮合物の慣性半径を5~50nmとなしたのち、上記pH調整剤により上記範囲内にpHを調整することにより、得られる組成物の貯蔵安定性が向上するという効果が得られる。pH調整剤の使用量は、組成物のpHが上記範囲内となる量であり、その使用量は、適宜選択される。

#### 【0028】(B)有機溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分を、通常、

(B)有機溶媒に溶解または分散してなる。この(B)有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0029】エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4, 2-メチルペンタンジオール-2, 4, ヘキサジオール-2, 5, ヘプタンジオール-2, 4, 2-エチルヘキサジオール-1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエ

ーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0030】これらアルコールのうち、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

【0031】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ヘプタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2, 4-ヘキサジオン、2, 4-ヘプタンジオン、3, 5-ヘプタンジオン、2, 4-オクタンジオン、3, 5-オクタンジオン、2, 4-ノナンジオン、3, 5-ノナンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0032】アミド系溶媒としては、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*-エチルホルムアミド、*N*, *N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、*N*-エチルアセトアミド、*N*, *N*-ジエチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリジン、*N*-ホルミルモルホリン、*N*-ホルミルピペリジン、*N*-ホルミルピロリジン、*N*-アセチルモルホリン、*N*-アセチルピペリジン、*N*-アセチルピロリジンなどが挙げられる。これらアミド系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0033】エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピ

ル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*n*-ペンチル、酢酸*sec*-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸*n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸*n*-ブチル、プロピオン酸*i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。非プロトン系溶媒としては、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、N, N, N', N'-テトラエチルスルファミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、N-メチルモルホロン、N-メチルピロール、N-エチルピロール、N-メチル- $\Delta^3$ -ピロリン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、N, N-ジメチルピペラジン、N-メチルイミダゾール、N-メチル-4-ピペリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチルテトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノンなどを挙げることができる。以上の(B)有機溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0034】本発明の膜形成用組成物は、(A)成分を構成する化合物(1)~(3)を加水分解および/または縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0035】具体的には、化合物(1)~(3)を溶解させた溶媒中に水または溶媒で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、アルカリ性化合物は溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~100℃、好ましくは15~90℃である。

#### 【0036】その他の添加剤

本発明の膜形成用組成物には、界面活性剤、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナなどの成分を添加してもよい。

【0037】本発明に用いられる界面活性剤としては特

に制限はないが、例えば、シリコーン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤、アクリル系界面活性剤などが挙げられ、これらは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。界面活性剤としては、シリコーン系、ノニオン系、フッ素系、アクリル系界面活性剤が好ましく、なかでも成膜性に優れ、金属腐食性ガスが発生しないことから、シリコーン系界面活性剤が特に好ましい。

【0038】ここで、シリコーン系界面活性剤としては、特に制限はないが、例えば、ジメチルポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を挙げることができる。シリコーン系界面活性剤の市販品としては、オルガノシロキサンポリマーKP341〔信越化学工業(株)製〕、SH7PA、SH21PA、SH28PA、SH30PA、ST94PA(いずれも東レ・ダウコーニング・シリコーン製)などを挙げることができる。

【0039】また、カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ポリオキシアルキルアミンなどが挙げられる。さらに、アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、高級アルコール硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジフェニルエーテルジスルホン酸塩、ジアルキルジスルホサクシネート、アルキルホスフェート塩、ポリオキシエチレンサルフェート塩などが挙げられる。

【0040】さらに、ノニオン系界面活性剤としては、特に制限はないが、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリオキシエチレン類；ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体などを挙げることができる。

【0041】さらに、両性界面活性剤としては、特に制限はないが、先に挙げたアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤の2つ以上が組み合わされた構造のものが挙げられる。

【0042】フッ素系界面活性剤としては、例えば1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチル(1, 1, 2, 2-テトラフロロプロピル)エーテル、1, 1, 2, 2-テトラフロロオクチルヘキシルエーテル、オクタエチレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロロブチル)エーテル、ヘキサエチレングリコール(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル)エーテル、オクタプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2-テトラフロ

ロブチル) エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロベンチル) エーテル、パーフロロデシルスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロデカン、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロデカン、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド) プロピル]-N, N'-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル-N-エチルスルホニルグリシン塩、リン酸ビス(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-エチルアミノエチル)、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステルなどの末端、主鎖および側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキルまたはフルオロアルキレン基を有する化合物からなるフッ素系界面活性剤を挙げることができる。

【0043】フッ素系界面活性剤の市販品としては、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183〔以上、大日本インキ化学工業(株)製〕、エフトップEF301、同303、同352〔新秋田化成(株)製〕、フロラードFC-430、同FC-431〔住友スリーエム(株)製〕、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106〔旭硝子(株)製〕、BM-1000、BM-1100〔裕商(株)製〕、NBX-15〔(株)ネオス〕などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を挙げることができる。これらの中でも、上記メガファックF172、BM-1000、BM-1100、NBX-15が特に好ましい。

【0044】本発明で使用するのことができるアクリル系界面活性剤としては、(メタ)アクリル酸系共重合体などを挙げることができ、ポリフローNo. 57, 95〔共栄社油脂化学工業(株)製〕などの名称で市販されているものを挙げることができる。

【0045】コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を上記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは10~20nm、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル(株)製のアルミナクリアーゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。

#### 【0046】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、例えば、溶媒中化合物(1)~(3)を混合して、水を連続

的または断続的に添加して、加水分解し、縮合し、

(A)成分を調製したのち、これに(B)成分を添加すればよく、特に限定されない。

【0047】本発明の組成物の調製方法の具体例としては、下記①-④の方法などを挙げることができる。

①(A)成分を構成する化合物(1)~(3)、アルカリ性化合物および(B)有機溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。

②(A)成分を構成する化合物(1)~(3)、アルカリ性化合物および(B)有機溶媒からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行う方法。

③(A)成分を構成する化合物(1)~(3)および(B)有機溶媒からなる混合物に、所定量の水およびアルカリ性化合物を加えて、加水分解・縮合反応を行う方法。

④(A)成分を構成する化合物(1)~(3)および(B)成分からなる混合物に、所定量の水およびアルカリ性化合物を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解・縮合反応を行なう方法。

【0048】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮および上記(B)有機溶媒による希釈によって行われる。

【0049】本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。また、塗布方法としては、スピンコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。

【0050】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5μm程度、2回塗りでは厚さ0.1~3μm程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2~20μmである。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーンズなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。また、上記の(A)成分の硬化速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。このようにして得られる本発明のシリカ系膜は、膜密度が、通常、0.35~1.2g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.4~1.1g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.5

～1.0 g/cm<sup>2</sup>である。膜密度が0.35 g/cm<sup>3</sup>未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2 g/cm<sup>3</sup>を超えると低比誘電率が得られない。また、本発明のシリカ系膜は、BJH法による細孔分布測定において、10 nm以上の空孔が認められず、微細配線間の層間絶縁膜材料として好ましい。さらに、本発明のシリカ系膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、例えば、塗膜を127℃、2.5 atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物に用いられる化合物(1)のテトラアルコキシシラン類の量により、調整することができる。さらに、本発明のシリカ系膜の比誘電率は、低比誘電率であり、通常、2.5～1.2、好ましくは2.4～1.2である。

【0051】本発明の低密度膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D—RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

#### 【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。また、各種の評価は、次のようにして行なった。

#### 【0053】慣性半径

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(屈折率、粘度、光散乱測定)法により測定した。試料溶液：シラン化合物の加水分解縮合物を、固形分濃度が0.25%となるように、10 mMのLiBrを含むメタノールで希釈し、GPC(屈折率、粘度、光散乱測定)用試料溶液とした。

装置：東ソー(株)製、GPCシステム モデル GPC-8020

東ソー(株)製、カラム Alpha 5000/3000

ビスコテック社製、粘度検出器および光散乱検出器

モデル T-60 デュアルメーター

キャリア溶液：10 mMのLiBrを含むメタノール

キャリア送液速度：1 ml/min

カラム温度：40℃

#### 比誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ比誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100 kHzの周波数で、横河・ヒュ

ーレットバッカード(株)製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の比誘電率を測定した。

#### 弾性率(ヤング率)

得られた膜を、ナノインデントーXP(ナノインスツルメント社製)を用いて、連続剛性測定法により測定した。

#### 【0054】実施例1

40%メチルアミン水溶液6 g、超純水228 gおよびエタノール570 gの混合溶液中に、メチルトリメトキシシラン13.6 g(完全加水分解縮合物換算6.7 g)とテトラエトキシシラン20.9 g(完全加水分解縮合物6 g)を加えて、60℃で2時間反応させたのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル200 gを加え、その後、減圧下で全溶液量116 gとなるまで濃縮し、その後、酢酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10 gを添加し、固形分含有量10%の組成物溶液を得た。得られた組成物溶液中の加水分解縮合物の慣性は12 nmであった。

#### 実施例2

実施例1において40%メチルアミン水溶液6 gのかわりに25%アンモニア水溶液98 gを用いた以外は実施例1と同様にして固形分含有量10%の組成物溶液を得た。得られた組成物溶液中の加水分解縮合物の慣性は14 nmであった。

#### 実施例3

40%メチルアミン水溶液27 g、超純水137 gおよびエタノール342 gの混合溶液中に、メチルトリメトキシシラン13.6 g(完全加水分解縮合物換算6.7 g)とテトラエトキシシラン28.7 g(完全加水分解縮合物6 g)を加えて、60℃で2時間反応させたのち、プロピレングリコールモノプロピルエーテル200 gを加え、その後、減圧下で全溶液量116 gとなるまで濃縮し、その後、酢酸の10%プロピレングリコールモノプロピルエーテル溶液10 gを添加し、固形分含有量10%の組成物溶液を得た。得られた組成物溶液中の加水分解縮合物の慣性は26 nmであった。

#### 【0055】比較例1

(1)実施例1(1)において40%メチルアミン水溶液6 gの代わりに25%アンモニア水溶液1 gを用いた以外は、参考例1と同様の操作を行ない、固形分含有量10%の組成物溶液を得た。得られた組成物溶液中の加水分解縮合物の慣性は8 nmであった。

#### 膜の形成

上記実施例1～3および比較例1で得られた組成物を、8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空中で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空中で425℃で1時間加熱し、無色透明のシリカ系

膜を形成した。得られたシリカ系膜について前述の評価を行った。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
比誘電率	2.3	2.2	2.0	2.6
弾性率 (G/Pa)	5.5	5.0	4.0	2.8

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、低誘電性に優れかつ機

械的強度の改良されたシリカ系膜が形成可能な膜形成用組成物を提供することができる。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

FI

テーマコード(参考)

// C09D 183/04

C09D 183/04

183/14

183/14